

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН В α -Fe

А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Представлены результаты первопринципного моделирования взаимодействия водорода с границами зерен в α -железе. Моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности (DFT) полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k. Были изучены три границы зерен наклона: $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Построение суперячеек границ зерен наклона осуществлялось с помощью модели решетки совпадающих узлов. Суперячейки содержали 40–48 атомов, т. е. по 20–24 атома в каждом из двух зерен. Определены энергия формирования границ зерен: 1,46; 1,83 и 1,44 Дж/м² и максимальные энергии захвата атома водорода границами 0,39; 0,81 и 0,43 эВ, соответственно. Эти данные хорошо согласуются с результатами, представленными в других работах. Высокое значение энергии связи водорода с границей зерна $\Sigma 5(210)$, вероятно, связано с асимметричным строением конфигурации атомов, полученной в результате взаимного жесткого сдвига двух зерен, которые необходимо было ввести, чтобы обеспечить оптимальные расстояния между атомами Fe, в отличие от двух других типов границ зерен.

Ключевые слова: первопринципное моделирование; ОЦК-железо; водород; граница зерен; WIEN2k.

Введение

Благодаря своей низкой стоимости и высоким механическим свойствам, сталь является одним из наиболее важных и широко используемых металлических материалов. Дефекты и примеси играют в ней важную роль, поскольку они могут как улучшать, так и ухудшать эксплуатационные качества стали. Многочисленные исследования показывают, что границы зерен (ГЗ) являются активным элементом дефектной структуры материалов. ГЗ представляет собой плоский дефект атомной структуры. Благодаря природе этого дефекта, связь между отдельными атомами на границе зерна меняется по сравнению со связью в регулярной кристаллической решетке [1]. Из-за формирования в области контакта зерен специфической структуры, отличной от структуры совершенного кристалла, свойства границ могут быть иными, чем у объема. Структура ГЗ может быть определена с помощью экспериментальных методов, таких как метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгенодифракционный метод. Тем не менее, достаточно трудно получить точные данные термодинамических величин на границе раздела. Поэтому неэмпирические квантово-механические методы, основанные на теории функционала плотности, являются наиболее подходящим инструментом для получения достоверной количественной информации о структуре ГЗ и энергии на электронном уровне.

Известно, что водород оказывает значительное влияние на физические и механические свойства железа и сплавов на его основе [2, 3]. Это явление называется водородное охрупчивание (ВО) [4], и на сегодняшний день до сих пор не полностью изучено. Самые популярные теории, которые пы-

таются объяснить ВО являются теория индуцированной водородом атомной декогезии (HEDE – hydrogen-enhanced decohesion [5] и механизм водородного усиления локальной пластичности (HELP – hydrogen-enhanced localized plasticity) [6]. В этой статье акцент делается на рассмотрении первого механизма. Основная идея модели HEDE предполагает, что растворенный водород уменьшает силу, необходимую для разделения кристаллов вдоль кристаллографических поверхностей, таких как границы зерен или межфазные границы, и, соответственно, уменьшает энергию для образования поверхности раскола и, таким образом, способствует образованию трещин.

Теоретические исследования взаимодействия водорода с границами зерен ОЦК-железа все еще ограничены определенными типами границ. Граница $\Sigma 3(111)$ достаточно хорошо изучена. В рамках теории функционала плотности было проведено моделирование взаимодействия водорода с $\Sigma 3(111)$ в железе [7–10]. Эти результаты показали, что водород является сильным охрупчивателем для данной границы. Есть несколько работ посвященных исследованию $\Sigma 5(310)$ [11–13], которые свидетельствуют о захвате атома водорода междоузлиями. Моделирование взаимодействия водорода с границей $\Sigma 5(210)$ выполнено лишь в одной работе [14] и недостаточно подробно. В связи со всем вышесказанным, целью данной работы является изучение взаимодействия водорода с границами зерен $\Sigma 5$, а также с целью тестирования расчетной схемы с одной из наиболее изученных ГЗ – $\Sigma 3(111)$. В этой работе, структурные, электронные и магнитные свойства этих ГЗ были исследованы с помощью программного пакета WIEN2k.

Методика

Были выбраны три границы зерен наклона $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Граница $\Sigma 3(111)$ является наиболее часто изучаемой и может рассматриваться в качестве модельной системы [7–10]. Граница $\Sigma 5(310)$ имеет низкую энергию формирования в ОЦК-железе [12]. Несмотря на то, что $\Sigma 5(210)$ менее изучена, данная граница интересна из-за взаимного сдвига одного зерна относительно другого, который создает асимметрию в системе. Поэтому ее можно использовать как модель для асимметричных границ наклона в железе.

Построение суперячеек границ зерен наклона осуществлялось с помощью модели решетки совпадающих узлов (PCY) [1]. PCY обычно характеризуется величиной Σ , которая равна обратной доле совпадающих узлов. В случае границ зерен $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ соприкасающиеся

решетки ОЦК-железа поворачивались друг относительно друга вокруг общей оси $[001]$ примерно на $53,1$ и $36,9^\circ$, соответственно, а плоскости (210) и (310) определялись в качестве плоскостей границ зерен. Аналогичным образом, была построена граница зерна $\Sigma 3(111)$. В этом случае осуществлялся поворот вокруг общей оси $[110]$ примерно на угол $70,53^\circ$, а плоскость (111) использовалась как плоскость границы зерна. Модели межзеренных границ $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ представляют собой элементарные ячейки из 40, 40 и 48 атомов, соответственно (рис. 1). Дальнейшее увеличение размера суперячейки приводит к незначительным изменениям ее энергии формирования (порядка $0,01$ Дж/м²). Следовательно, размер этих систем является достаточным для моделирования взаимодействия водорода с границами зерен.

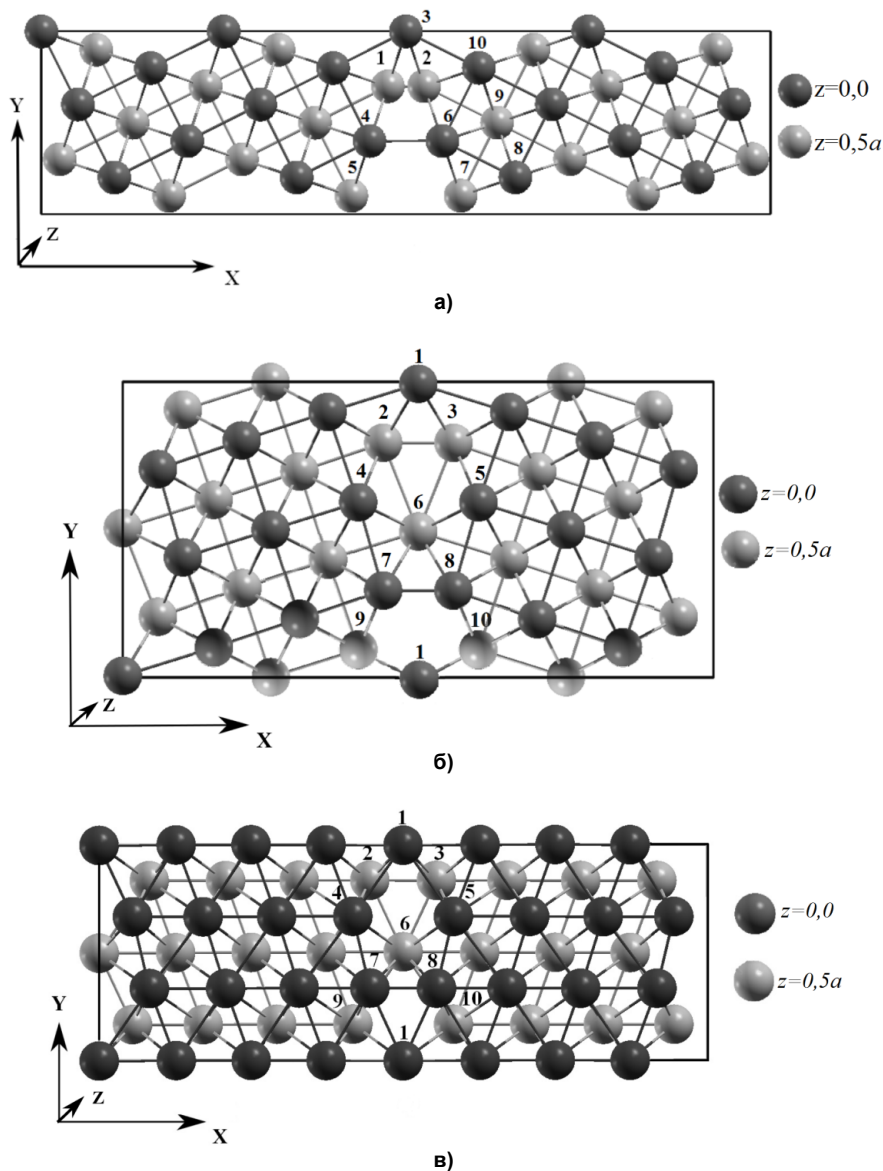


Рис. 1. Схематическое изображения границы зерна α -железа:
а) $\Sigma 5(210)$; б) $\Sigma 5(310)$; в) $\Sigma 3(111)$

Две половины ячейки из-за периодичности, по существу, представляют собой два «зерна» и две границы. Суперячейка свободной поверхности (СП) моделируется путем замены одной из половинок ячейки (зерна) вакуумом в 10–12 Å. Таким образом, СП представляет собой 20 (для $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$) или 24 (для $\Sigma 3(111)$) атома отделенных от соседней ячейки вакуумом в 10–12 Å в направлении оси x .

Все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW) [15] с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) [16] в программном пакете WIEN2k [17]. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака [18] с сеткой $8 \times 4 \times 1$ k -точек зоны Бриллюэна для $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$, и $6 \times 4 \times 2$ k -точек для $\Sigma 3(111)$. Дальнейшее увеличение k -точек приводит к незначительным изменениям полной энергии систем, не более чем на 0,01 эВ. Радиус МТ-сферы R_{mt} был равен 2,0 а.е. и 0,7 а.е. для железа и водорода, соответственно, $K_{\text{max}} = 5,0$ а.е.⁻¹, $E_{\text{cut}} = -7$ РБ (340 эВ) [19]. Размерности суперячеек ГЗ (a, b, c) для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ были $(4\sqrt{5}a, \sqrt{5}a, a)$, $(2\sqrt{10}a, \sqrt{10}a, a)$ и $(4\sqrt{3}a, \sqrt{6}a, \sqrt{2}a)$ соответственно, а плоскости ГЗ были перпендикулярны оси x . Здесь a является постоянной решетки ОЦК-железа. Для $\Sigma 3(111)$ был найден равновесный параметр решетки равный 2,84 Å, а для $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ – 2,847 Å, эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными 2,86 Å [20]. Таким образом, суперячейки имели следующую площадь границ зерен 18,12, 25,63 и 27,94 Å²/ячейку для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$, соответственно.

Релаксация структуры проводилась следующим образом. Для каждого типа ГЗ, построенного как описано выше, была оптимизирована длина суперячейки как вдоль, так и по направлению нормали к границе, для того чтобы удалить в суперячейке возникшие при образовании межзеренной границы напряжения. После этого проводилась основная релаксация положений отдельных атомов в суперячейке в соответствии с силами Хеллмана – Фейнмана до тех пор, пока результирующая сила на каждом атоме не превышала 0,01 эВ/Å. Эти параметры обеспечивают погрешность результатов расчетов не более 0,01 эВ.

При исследовании межмолекулярного взаимодействия и механических свойств ГЗ энергию её формирования определяют двумя способами:

1) согласно термодинамической теории Райса и Вана [21]:

$$\gamma_f = E_{\text{gb}} - 2E_{\text{fs}} \text{ [эВ/атом]}, \quad (1)$$

где E_{gb} – полная энергия ГЗ; E_{fs} – полная энергия СП;

2) в рамках подхода *ab initio*

$$\gamma_{\text{gb}} = \frac{E_{\text{gb}} - E_{\text{bulk}}}{2S}, \text{ [Дж/м}^2\text{]}, \quad (2)$$

где E_{gb} – полная энергия границы зерна; E_{bulk} – полная энергия объемного кристалла, который имеет тот же объем и форму суперячейки, как у границы зерна; S – площадь поперечного сечения суперячейки.

Следует отметить, что отрицательное значение энергии формирования γ_f , определяемой формулой (1), соответствует уменьшению свободной энергии системы за счет ликвидации двух поверхностей, т. е. этот процесс является энергетически выгодным.

Влияние водорода на свойства границы зерна можно описать с помощью трёх количественных характеристик:

1) энергия растворения:

$$\Delta E = E_{\text{gb}}^{\text{H}} - E_{\text{gb}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}, \quad (3)$$

где E_{gb} – полная энергия суперячейки без примеси, E_{gb}^{H} – полная энергия такой же суперячейки с водородом, E_{H_2} – энергия молекулы H_2 в вакууме.

Отрицательный знак энергии растворения говорит о том, что водород легко растворяется на границе зерна;

2) энергия когезии, величина которой указывает либо на усиление (отрицательное значение), либо на ослабление межмолекулярной связи на ГЗ в присутствии примеси:

$$\Delta E_{\text{B}} = E_{\text{gb}}^{\text{H}} - E_{\text{gb}} + E_{\text{fs}} - E_{\text{fs}}^{\text{H}}, \quad (4)$$

где E_{fs} – полная энергия суперячейки свободной поверхности Fe, а E_{fs}^{H} – полная энергия суперячейки свободной поверхности с одним атомом H;

3) энергия связи водорода с границей зерна:

$$E_{\text{gbH}}^{\text{bin}} = E_{\text{gb}}^{\text{H}} - E_{\text{gb}} + E_{\text{bulk}} - E_{\text{bulk}}^{\text{H}}, \quad (5)$$

где E_{bulk} – полная энергия соизмеримой объемной суперячейки Fe, а $E_{\text{bulk}}^{\text{H}}$ – полная энергия этой суперячейки с одним атомом водорода в междоузлии.

Результаты

Во время моделирования возникла проблема из-за достаточно близкого расположения атомов 1 и 2 (рис. 1, а) для угла наклона 53,1°. Как отмечено выше, в данном пакете реализован метод LAPW, в котором пространство ячейки разбивается на неперекрывающиеся атомные сферы и междоузельную область. Это разбиение соответствует разделению остовных и валентных состояний электронов. При близком расположении атомов во избежание перекрывания остовных электронов приходится выбирать слишком маленький параметр R_{mt} , что ведет к искажению кристаллического потен-

циала и программой не допускается. Поэтому было необходимо определить оптимальный жесткий сдвиг одного зерна относительно другого, что позволило бы увеличить параметр $R_{\text{мт}}$ до разумного значения. Сдвиг осуществлялся по направлениям осей x (для увеличения $R_{\text{мт}}$) и y (для уменьшения пустого пространства на границе зерна, образовавшегося в результате разориентировки зерен). Вдоль направления оси x был сделан жесткий сдвиг 0,2–0,5 Å с шагом 0,1 Å, а вдоль y – 0,2–0,8 Å с шагом 0,2 Å. Был построен график зависимости энергии формирования границы зерна (по формуле (1)) от жесткого сдвига (рис. 2). Было получено, что минимальной энергии формирования границы зерна отвечает конфигурация со сдвигами 0,4 Å по оси x и 0,6 Å по оси y .

При исследовании границ зерен $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ необходимость жесткого сдвига одного зерна относительно другого отсутствовала. Для каждой из границ была выполнена оптимизация геометрии при постоянном объеме. И таким образом, были найдены оптимальные конфигурации систем. В каждой границе зерна были исследованы 5 позиций атома водорода (рис. 3). В таблице представлены энергетические характеристики взаимодействия водорода с границами зерен.

Результаты показывают, что абсолютные значения энергии образования границы зерна (1) $\Sigma 3(111)$ по порядку величины согласуются с другими данными [22]. Энергия формирования границ зерен γ_{gb} (2) для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ равны 1,83, 1,44 и 1,46 Дж/м², что хорошо согласуется с ранее полученными результатами в рамках теории функционала плотности [11, 22, 23]. Кроме того энергия для $\Sigma 5(310)$ ниже, чем для $\Sigma 3(111)$, что также подтверждается как в методе

теории функционала плотности, так и в методе молекулярной статистики [23]. Экспериментальные значения, представленные в [24, 25], составляют 0,77 и 0,985 Дж/м². Эти значения приблизительно в 1,5–2,0 раза меньше чем наш результат, вероятно, это связано с тем, что они являются средними значениями для границ зерен, встречающихся в железе, и не относятся к определенным разориентировкам границ.

Отрицательный знак энергии растворения (3) говорит о том, что водород легко растворяется на границе зерна. Аналогичные результаты были получены и в других теоретических работах [10, 11, 13]. А положительное значение энергии когезии (4) указывает на то, что водород ослабляет межмолекулярную связь на границе зерна [8]. Во всех случаях, три границы зерна, $\Sigma 5(310)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 3(111)$, действуют как ловушки для водорода с энергией захвата 0,43; 0,81 и 0,39 эВ, соответственно. Эти значения находятся в хорошем согласии, как с другими теоретическими результатами [9, 11, 14] так и с экспериментальными значениями [26]. Вероятно, пустоты на границе создают похожую ситуацию для водорода, как и вакансии внутри объема, для которых энергия захвата составляет 0,60 эВ [27]. Отметим, что полученное нами значение энергии связи для случая ГЗ $\Sigma 5(210)$ существенно ближе к данным эксперимента, чем заниженная величина, приведенная в работе [14]. Возможно, это связано с недостаточно хорошим выбором в [14] жесткого сдвига одного зерна относительно другого и использованием кода ASED-MO, точность которого не слишком высока. На энергию захвата атома водорода влияет не только объем (с увеличением объема увеличивается энергия), но также и асимметрия структуры.

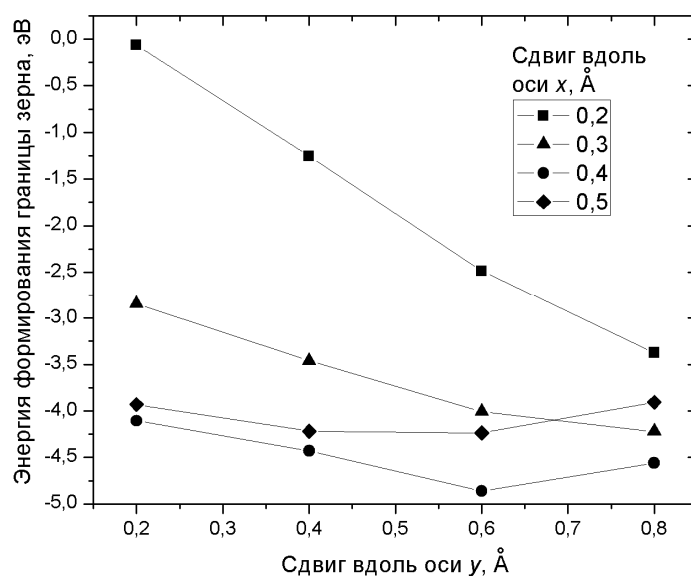


Рис. 2. График зависимости энергии формирования границы зерна от жесткого сдвига

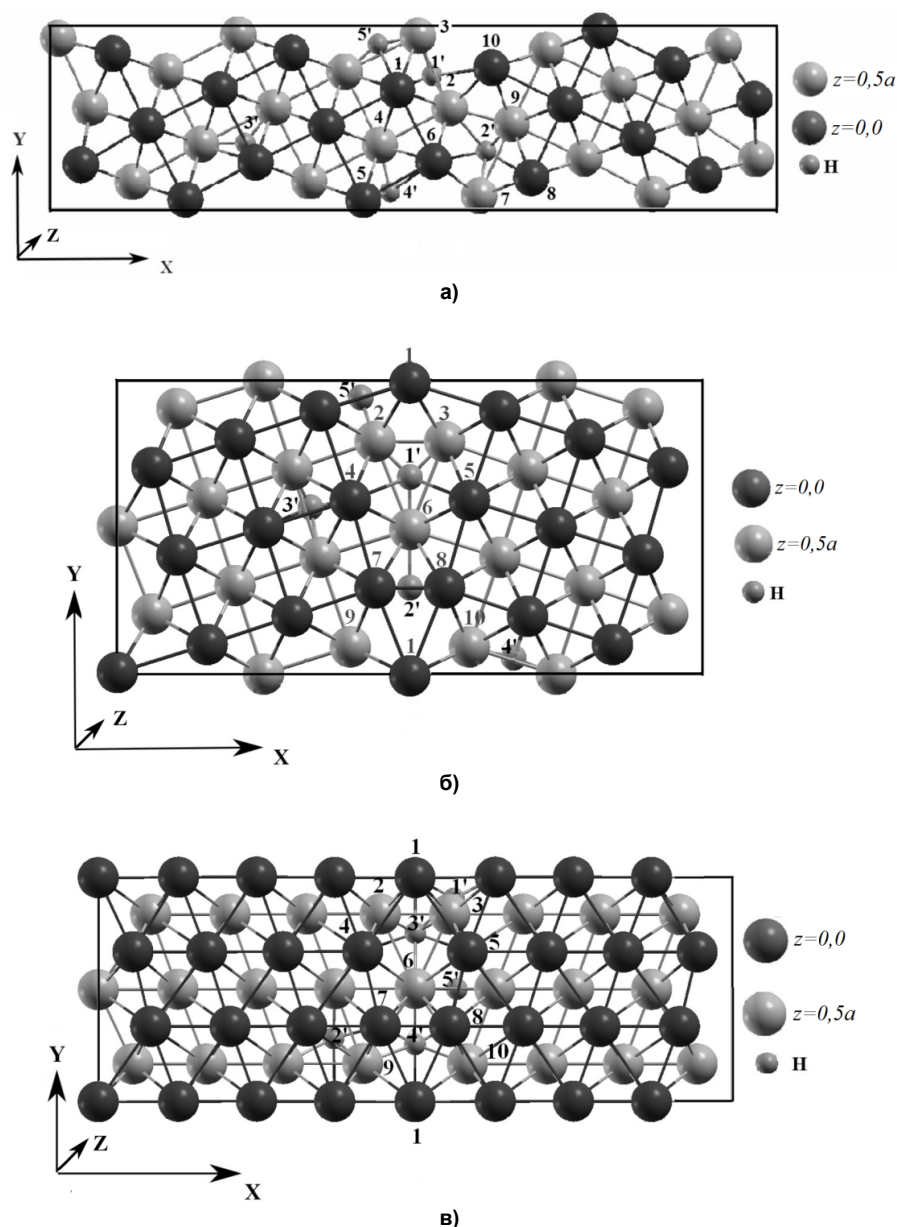


Рис. 3. Схематическое изображение положений атома водорода на границе зерна:
а) $\Sigma 5(210)$ – оптимальное положение 2'; б) $\Sigma 5(310)$ – оптимальное положение 2';
в) $\Sigma 3(111)$ – оптимальное положение 4'

Энергетические характеристики границ зерен

	Данная работа			Другие результаты			Эксп.
	$\Sigma 5(310)$	$\Sigma 5(210)$	$\Sigma 3(111)$	$\Sigma 5(310)$	$\Sigma 5(210)$	$\Sigma 3(111)$	
$\gamma_f(1)$, эВ/ат	-5,77	-5,24	-4,19	–	–	-3,27 [22]	–
$\gamma_{gb}(2)$, Дж/м ²	1,44	1,83	1,46	1,48 [23], 1,53 [11]	2 [22]	1,52 [23]	0,77 [24], 0,985 [25]
$\Delta E(3)$, эВ	-0,1	-0,48	-0,1	-0,13 [11], -0,14 [13]	–	-0,19 [10]	–
$\Delta E_B(4)$, эВ	0,68	0,07	0,41	–	–	0,31 [8]	–
$E_{gbH}^{bin}(5)$, эВ	0,43	0,81	0,39	0,4 [11]	0,13 [14]	0,49 [9]	0,51 [26]

Закключение

Были выполнены неэмпирические расчеты энергии формирования границ зерен и атомных конфигураций $\Sigma 5(310)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 3(111)$ с и без водорода. Результаты для энергии формирования границ зерен находятся в согласии с существующими данными. Границы зерен $\Sigma 5(310)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 3(111)$ могут выступать в качестве ловушек для водорода с энергией захвата 0,43; 0,81 и 0,39 эВ соответственно. Энергия связи для $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ меньше энергии захвата вакансией, в то время как в случае с $\Sigma 5(210)$ она становится выше. Возможно, что такая особенность ГЗ $\Sigma 5(210)$ связана с асимметричной конфигурацией атомов.

Исследование поддержано грантом Российского
научного фонда №16-19-10252.

Литература/References

1. Sutton A.P., Balluffi R.W. *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford, Clarendon Press, 1995. 820 p.
2. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. A Kinetic Trapping Model for Hydrogen-Induced Cracking. *Acta Metallurgica*, 1979, vol. 27, no. 1, pp. 89–100. DOI: 10.1016/0001-6160(79)90059-2
3. Hirth J. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. *Metallurgical Transactions A*, 1980, vol. 11, no. 6, pp. 861–890. DOI: 10.1007/BF02654700
4. Oriani R.A. Hydrogen Embrittlement of Steels. *Annual Review of Materials Research*, 1978, vol. 8, pp. 327–357. DOI: 10.1146/annurev.ms.08.080178.001551
5. Oriani R.A., Josephic P.H. Equilibrium Aspects of Hydrogen-Induced Cracking of Steels. *Acta Metallurgica*, 1974, vol. 22, no. 9, pp. 1065–1074. DOI: 10.1016/0001-6160(74)90061-3
6. Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity – A Mechanism for Hydrogen-Related Fracture. *Materials Science and Engineering A*, 1994, Vol. 176, no. 1–2, pp. 191–202. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90975-X
7. Zhong L., Wu R., Freeman A.J., Olson G.B. Charge Transfer Mechanism of Hydrogen-Induced Intergranular Embrittlement of Iron. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, no. 21, pp. 13938–13941. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.13938
8. Tian Z.X., Yan J.X., Hao W., Xiao W. Effect of Alloying Additions on the Hydrogen-Induced Grain Boundary Embrittlement in Iron. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, vol. 23, no. 1, 015501. DOI: 10.1088/0953-8984/23/1/015501
9. Matsumoto R., Riku M., Taketomi S., Miyazaki N. Hydrogen – Grain Boundary Interaction in Fe, Fe–C, and Fe–N Systems. *Progress in Nuclear Science and Technology*, 2010, vol. 2, pp. 9–15. DOI: 10.15669/pnst.2.9
10. Momida H., Asari Y., Nakamura Y., Tateyama Y., Ohno T. Hydrogen-Enhanced Vacancy Embrittlement of Grain Boundaries in Iron. *Physical Review B*, 2013, vol. 88, no. 14, 144107. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.144107
11. Du Y.A., Ismer L., Rogal J., Hickel T., Neugebauer J., Drautz R. First-Principles Study on the Interaction of H Interstitials with Grain Boundaries in α - and γ -Fe. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, no. 14, 144121. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144121
12. Gesari S.B., Pronsato M.E., Juan A. The Electronic Structure and Bonding of H Pairs at $\Sigma=5$ BCC Fe Grain Boundary. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 187, no. 3–4, pp. 207–217. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00990-4
13. Tahir A.M., Janisch R., Hartmaier A. Hydrogen Embrittlement of a Carbon Segregated $\Sigma 5(310)[001]$ Symmetrical Tilt Grain Boundary in α -Fe. *Materials Science and Engineering A*, 2014, vol. 612, pp. 462–467. DOI: 10.1016/j.msea.2014.06.071
14. Gesari S.B., Pronsato M.E., Juan A. Grain Boundary Segregation of Hydrogen in Bcc Iron: Electronic Structure. *Surface Review and Letters*, 2002, vol. 9, no. 3–4, pp. 1437–1442. DOI: 10.1142/S0218625X02003998
15. Singh D.J. Nordström L. Introduction to the LAPW Method. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2006, pp. 43–52. DOI: 10.1007/978-0-387-29684-5_4
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
17. Blaha P. *Wien2k. User's Guide* (2014). Available at: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf (accessed 15 June 2016).
18. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, 1976, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188
19. Урсаева А.В., Рузанова Г.Е., Мирзоев А.А. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа. Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2010. Vol. 9. P. 97–101. [Ursaeva A.V., Ruzanova G.E., Mirzoev A.A. (Selection of Optimal Parameters for Formation the Most Accurate Model of Bcc Iron). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2010, no. 9, issue 2, pp. 97–101. (in Russ.)]
20. Эмсли Дж. Элементы: пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с. [Emsley J. *The Elements*. Oxford, Clarendon Press, 1991. 251 p.]
21. Rice J.R., Wang J.-S. Embrittlement of Interfaces by Solute Segregation. *Materials Science and Engineering A*, 1989, vol. 107, pp. 23–40. DOI: 10.1016/0921-5093(89)90372-9
22. Wachowicz E., Ossowski T., Kiejna A. Cohesive and Magnetic Properties of Grain Boundaries in Bcc Fe with Cr Additions. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, no. 9, 094104. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.094104
23. Gao N., Fu C.-C., Samaras M., Schaublin R., Victoria M., Hoffelner W. Multiscale Modelling of Bi-Crystal Grain Boundaries in Bcc Iron / N. Gao, C.-C. Fu, M. Samaras et al. // *Journal of Nuclear Ma-*

terials, 2009, vol. 385, no. 2, pp. 262–267. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.016

24. Van Vlack L.H. Intergranular Energy of Iron and Some Iron Alloys. *Transactions AIME*, 1951, vol. 191, pp. 251–259.

25. Roth T.A. The Surface and Grain Boundary Energies of Iron, Cobalt and Nickel. *Materials Science and Engineering*, 1975, vol. 18, no. 2, pp. 183–192. DOI: 10.1016/0025-5416(75)90168-8

26. Ono K., Meshii M. Hydrogen Detrapping from Grain Boundaries and Dislocations in High Purity Iron. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, vol. 40, no. 6, pp. 1357–1364. DOI: 10.1016/0956-7151(92)90436-I

27. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhovyykh A.V. Hydrogen-Vacancy Interaction in Bcc Iron: *Ab initio* Calculations and Thermodynamics. *Molecular Physics*, 2014, vol. 112, no. 13, pp. 1745–1754. DOI: 10.1080/00268976.2013.861087

Верховых Анастасия Владимировна, аспирант кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; verkhovykhav@susu.ru.

Окишев Константин Юрьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; okishevki@susu.ru.

Мирзоев Александр Аминулаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzoevaa@susu.ru.

Мирзаев Джалал Аминулович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzaevda@susu.ru.

Поступила в редакцию 24 июня 2016 г.

DOI: 10.14529/met160305

STUDY OF THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH GRAIN BOUNDARIES IN α -Fe

A.V. Verkhovyykh, verkhovykhav@susu.ru,

K.Yu. Okishev, okishevki@susu.ru,

A.A. Mirzoev, mirzoevaa@susu.ru,

D.A. Mirzaev, mirzaevda@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

The article presents results of first-principles modeling of the interaction of hydrogen with grain boundaries in α -iron. The simulation was performed in the framework of density functional theory (DFT) method of the full-potential linearised augmented-plane wave (FP LAPW) with generalised gradient approximation (GGA'96) in WIEN2k package. Three tilt grain boundaries $\Sigma 3$ (111), $\Sigma 5(210)$ and $\Sigma 5(310)$ were studied. The calculated tilt grain boundaries were constructed using the coincidence site lattice model. The supercells contained 40–48 atoms, i.e. 20–24 atoms in each of the two grains. Calculated formation energies of grain boundaries are 1.46, 1.83 and 1.44 J/m² and maximum binding energies of hydrogen to the boundaries are 0.39, 0.81 and 0.43 eV, respectively. These data are in good agreement with the results shown in other studies. The high value of trapping energy of the $\Sigma 5(210)$ boundary is probably due to the asymmetrical structure resulting from mutual rigid shift of the two grains, that was necessary to be introduced to provide optimum distance between Fe atoms, in contrast to the other two types of boundaries.

Keywords: ab initio simulation; bcc iron; hydrogen; grain boundary; WIEN2k.

Received 24 June 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Исследование взаимодействия водорода с границами зерен в α -Fe / А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 32–38. DOI: 10.14529/met160305

FOR CITATION

Verkhovyykh A.V., Okishev K.Yu., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Study of the Interaction of Hydrogen with Grain Boundaries in α -Fe. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 32–38. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160305